

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Oktober 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/100296 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 67/055**,  
69/15

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003388

(22) Internationales Anmeldedatum:  
31. März 2005 (31.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 018 284.1 15. April 2004 (15.04.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **WACKER-CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Hanns-Sei-  
del-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DAFINGER**,  
**Willibald** [DE/DE]; Arming 13, 84375 Kirchdorf

(DE). **HOLL, Peter** [DE/DE]; Salzmannstr. 9, 84547  
Emmerting (DE). **KAISER, Wilhelm** [DE/DE]; Os-  
kar-Maria-Graf-Weg 3, 84489 Burghausen (DE). **GUBA**,  
**Jürgen** [DE/DE]; Joseph-von-Eichendorff-Str. 4, 84489  
Burghausen (DE).

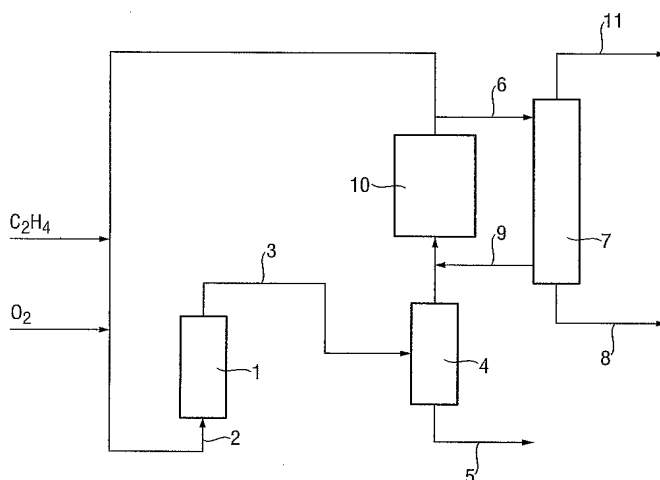
(74) Anwälte: **SCHUDERER, Michael** usw.; Wacker-Chemie  
GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR RECOVERY OF ETHYLENE IN A RECIRCULATING GAS PROCESS FOR THE PRODUCTION  
OF VINYL ACETATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ETHYLEN-RÜCKGEWINNUNG IN EINEM KREISGASPROZESS ZUR HERSTEL-  
LUNG VON VINYLACETAT



(57) Abstract: The invention relates to a method for the recovery of ethylene in a recirculating gas process for the production of vinyl acetate by means of a) heterogeneously-catalysed reaction of ethylene, acetic acid and oxygen at a pressure of 1 to 50 bar and a temperature of 50 °C to 200 °C, b) separation of the product gas stream containing essentially ethylene, vinyl acetate, acetic acid, water, carbon dioxide and further inert gases and c) recycling of ethylene into the recirculating gas process, characterized in that d) the product gas stream is fed to a recirculating gas scrubber coated with acetic acid at system pressure and vinyl acetate removed from the recirculating gas, e) the recirculating gas containing no vinyl acetate is then fed to a CO<sub>2</sub> absorber for removal of carbon dioxide and then f) a part of the recirculating gas stream comprising ethylene is recycled to the reaction system and the remainder of the gas stream containing ethylene is exhausted and reused in methods for recycling or reaction of ethylene.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/100296 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

---

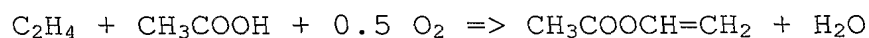
(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ethylenrückgewinnung in einem Kreisgasprozess zur Herstellung von Vinylacetat mittels a) heterogen katalysierter Umsetzung von Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff bei einem Druck von 1 bis 50 bar und einer Temperatur von 50°C bis 200°C, b) Auftrennung des Produktgasstromes enthaltend im wesentlichen Ethylen, Vinylacetat, Essigsäure, Wasser, Kohlendioxid und weitere Inertgase, und c) Rückführung von Ethylen in den Kreisgasprozess, dadurch gekennzeichnet, dass d) der Produktgasstrom bei Systemdruck einem mit Essigsäure beschickten Kreisgaswäscher zugeführt wird, und Vinylacetat aus dem Kreisgas entfernt wird und, e) das Vinylacetat-freie Kreisgas anschließend einer CO<sub>2</sub>-Absorption zur Entfernung von Kohlendioxid zugeführt wird, und anschließend f) ein Teil des ethylenhaltigen Kreisgasstroms in das Reaktionssystem zurückgeführt wird, und der Rest des ethylenhaltigen Gasstromes ausgeschleust wird, und in Verfahren zur Rückgewinnung oder Umsetzung von Ethylen wieder verwendet wird.

## Verfahren zur Ethylen-Rückgewinnung in einem Kreisgasprozess zur Herstellung von Vinylacetat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ethylen-Rückgewinnung in einem Kreisgasprozess zur Herstellung von Vinylacetat, wobei ein Teilstrom des ethylenhaltigen Produktstroms ausgeschleust wird und einem Prozess zur Rückgewinnung oder Umsetzung von Ethylen zugeführt wird.

Vinylacetat wird in kontinuierlichen Verfahren unter Rückführung des aufgereinigten Produktstromes hergestellt. In einem heterogen katalysierten Gasphasenprozess reagiert Ethylen mit Essigsäure und Sauerstoff an Festbettkatalysatoren, welche im allgemeinen Palladium und Alkalimetallsalze auf einem Trägermaterial enthalten, und zusätzlich noch mit Gold, Rhodium oder Cadmium dotiert sein können.

Die Edukte Ethylen, Sauerstoff und Essigsäure werden in einer exothermen Reaktion im allgemeinen bei einem Druck von 8 bis 12 bar und einer Temperatur von 130°C bis 200°C in einem Festbetttröhrenreaktor zu Vinylacetat umgesetzt:



Der Ethylenumsatz beträgt dabei etwa 10 %, der Essigsäureumsatz etwa 20 bis 30 % und der Sauerstoffumsatz bis zu 90 %.

Problematisch ist dabei, dass über die Edukte Ethylen und Sauerstoff Inertstoffe eingeschleust werden, welche schwer abtrennbar sind, aber bei Rückführung in den Reaktor und Anreicherung im Kreisgas die Selektivität der Reaktion zunehmend vermindern. Über den Sauerstoff werden die Inerten Stickstoff und Argon eingeschleppt, über Ethylen Ethan und in geringerem Ausmaß Methan. Diese Inerten müssen kontinuierlich aus dem System entfernt werden, sonst würde deren Anreicherung die Reaktion hemmen. Da Ethylen mit 60 bis 70 Vol-% den größten Teil des Kreisgasgemisches darstellt, geht die Inertenentfernung im allgemeinen mit einem deutlichen Ethylenverlust von etwa 1 bis 4 Vol-% der zugeführten Menge einher. Zusätzlich werden durch

Nebenreaktionen Kohlendioxid und weitere Nebenprodukte wie Methylacetat und Ethylacetat gebildet.

Aufgrund des unvollständigen Umsatzes der Edukte wird in einer kontinuierlichen Prozessführung der gasförmige Produktstrom aufgearbeitet: In einem mit Essigsäure betriebenen Kreisgaswäscher wird das Zielprodukt Vinylacetat aus dem Kreisgas gewaschen und in nachfolgenden Destillationsprozessen aufgearbeitet. Das vinylacetatfreie Kreisgas wird über einen Kreisgasverdichter dem Essigsäuresättiger und anschließend dem Reaktor zugeführt. Um das Nebenprodukt CO<sub>2</sub> zu reduzieren wird ein Teil des vinylacetatfreien Kreisgases auf der Druckseite des Kreisgasverdichters ausgeschleust und einem Wasserwäscher zugeführt. Anschließend wird ein kleiner Anteil der Verbrennung zur Inertenausschleusung zugeführt, und der Restanteil in eine CO<sub>2</sub>-Absorptionskolonne geleitet und dann dem Kreisgas CO<sub>2</sub>-frei wieder zugeführt.

Die Inertenausschleusung mittels Entfernung von Ethylen aus dem Kreisgas verhindert eine Anreicherung von Ethan, Methan, Argon und Stickstoff im Kreisgasstrom. Die Menge des ausgeschleusten Inertenstroms wird in Abhängigkeit von der Ethylenkonzentration im Kreisgas geregelt. Werden zu geringe Mengen ausgeschleust, so werden die Inerten im Kreisgas aufkonzentriert und die Ethylenkonzentration im Kreisgas sinkt. Die Ethylenselektivität nimmt aber mit dem Ethylengehalt des Kreisgases zu. Je höher der Ethylengehalt im Kreisgas, das heißt je mehr Inerten-haltiges Ethylen aus dem Kreisgas entfernt wird und „frisches“ Ethylen zugeführt wird, desto besser ist die Ethylenselektivität. Ab einem bestimmten Anteil aber ist eine weitergehende Ausschleusung von Inerten-haltigem Ethylen unwirtschaftlich, da jede zusätzliche Tonne Vinylacetatmonomer mit einem unverhältnismäßig hohem Anteil an ausgeschleustem Inerten-haltigem Ethylen erkaufte werden muß. Da Ethylen teuer ist, steht die Rückgewinnung von Ethylen als kostensenkende Maßnahme an erster Stelle.

In der WO-A 01/00559 werden zwei gängigen Alternativen zur Ethylenrückgewinnung bei der Vinylacetat-Herstellung mittels Gasphasenreaktion von Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff, beschrieben.

5 Dem aus dem Reaktor austretenden Gasstrom wird Kohlendioxid entzogen, und enthält dann primär Ethylen, Methan, Sauerstoff, Stickstoff und Argon. Bei Systemdruck wird der Gasstrom in eine Absorptionskolonne geleitet, mit Vinylacetat gewaschen, und am Kopf der Kolonne ein Gemisch aus Methan, Stickstoff, Sauerstoff und Argon abgezogen und der Verbrennung zugeführt. Am  
10 Boden der Kolonne werden Vinylacetat und Ethylen entnommen, das Gasgemisch entspannt und Ethylen von Vinylacetat abgetrennt. Das Ethylen wird anschließend komprimiert und in den Reaktor zurückgeleitet.

15 Nachteilig ist hierbei der energieaufwendige Dekomprimierungsschritt, sowie die Tatsache, dass sich die Inerten nicht vollständig entfernen lassen, und damit zunehmend angereichert werden und die Selektivität der Reaktion deutlich herabsetzen.

20 In einer weiteren Variante, auf die sich die WO-A 01/00559 richtet, wird der Großteil des gasförmigen Produktstroms bei Systemdruck mit Essigsäure in einem Absorptionsbehälter in Kontakt gebracht. Am Kopf der Kolonne werden Methan, Stickstoff, Sauerstoff und Argon abgetrennt und am Boden der Kolonne ein Gemisch aus Vinylacetat, Essigsäure und Ethylen abgezogen. Dieses Gemisch wird in einem Gaswäscher mit dem verbliebenen Anteil des gasförmigen Produktstroms in Kontakt gebracht. Das Ethylen wird am Kopf abgezogen und in den Reaktor  
25 zurückgeführt, das Vinylacetat wird am Boden der Kolonne gewonnen und der weiteren Aufarbeitung zugeführt.

30 Es entfällt der Dekomprimierungsschritt, aber auch hier werden die Inertgase zunehmend im Kreisgas angereichert.

35 Ein ähnliches Verfahren ist Gegenstand der US-A 3,714,237, wobei der gasförmige Produktstrom ebenfalls durch Wäsche mit Essigsäure aufgearbeitet wird, Vinylacetat abgetrennt wird, und

das Restgas nach Auswaschen des Kohlendioxids in den Reaktor zurückgeführt wird. Auch hier werden die Inertgase zunehmend im Kreisgas angereichert.

5 Es bestand daher die Aufgabe den Kreisgasprozess bei der Herstellung von Vinylacetat so zu gestalten, dass die Anreicherung der genannten Inertgase weitestgehend unterbunden wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Ethylenrückgewinnung in einem Kreisgasprozess zur Herstellung von Vinylacetat mittels

a) heterogen katalysierter Umsetzung von Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff bei einem Druck von 1 bis 50 bar und einer Temperatur von 50°C bis 200°C,

15 b) Auftrennung des Produktgasstromes enthaltend im wesentlichen Ethylen, Vinylacetat, Essigsäure, Wasser, Kohlendioxid und weitere Inertgase, und

c) Rückführung von Ethylen in den Kreisgasprozess, dadurch gekennzeichnet, dass

20 d) der Produktgasstrom bei Systemdruck einem mit Essigsäure beschickten Kreisgaswäscher zugeführt wird, und Vinylacetat aus dem Kreisgas entfernt wird und,

e) das Vinylacetat-freie Kreisgases anschließend einer CO<sub>2</sub>-Absorption zur Entfernung von Kohlendioxid zugeführt wird, und  
25 anschließend

f) ein Teil des ethylenhaltigen Kreisgastroms in das Reaktionssystem zurückgeführt wird, und der Rest des ethylenhaltigen Gasstromes ausgeschleust wird, und in Verfahren zur Rückgewinnung oder Umsetzung von Ethylen wieder verwendet wird.

30 Bei der kontinuierlichen Herstellung von Vinylacetat wird in Röhrenreaktoren gearbeitet, welche mit einem Festbettkatalysator beschickt sind. Diese Katalysatoren sind im allgemeinen mit Edelmetall(salz)en und Promotoren dotierte Trägerkatalysatoren, beispielsweise mit Palladium und mit Gold (Cadmium) und  
35 K-Salzen dotierte Bentonit-Kugeln. Der Reaktor wird mit Ethylen, Sauerstoff und Essigsäure beschickt und die Reaktion vorzugsweise bei einem Druck von 8 bis 12 bar und einer Tempera-

tur von 130°C bis 200°C durchgeführt. Der aus dem Reaktor austretende Produktgasstrom enthält im wesentlichen Vinylacetat, Ethylen, Essigsäure, Wasser, Sauerstoff, CO<sub>2</sub> sowie die Inerten Stickstoff, Argon, Methan und Ethan.

5

Der Produktgasstrom wird anschließend in einem mit Essigsäure betriebenen Kreisgas-Wäscher aufgetrennt, wobei Vinylacetat, Essigsäure, Wasser und weitere kondensierbare Anteile abgetrennt werden, und das Vinylacetat-Monomer mittels destillativer Aufbereitung gewonnen wird. Nach der Abtrennung der kondensierbaren Anteile (Vinylacetat, Essigsäure, Wasser) hat das Kreisgas üblicherweise folgende Zusammensetzung:

10

60 bis 65 Vol.-% Ethylen,

12 bis 18 Vol.-% CO<sub>2</sub>,

15

5 bis 8 Vol.-% Ethan,

4 bis 9 Vol.-% Sauerstoff,

4 bis 6 Vol.-% Stickstoff,

1 bis 2 Vol.-% Argon,

0.5 bis 1 Vol.-% Methan.

20

Diese Zusammensetzung macht deutlich, dass zur effektiven Entfernung von Methan, Ethan, Argon und Stickstoff, ein relativ hoher Anteil der Verbrennung zugeführt werden müsste, mit entsprechend hohem Ethylenverlust.

25

Bei der erfindungsgemäßen Vorgehensweise wird das Kreisgas nun in eine, üblicherweise mit wässriger Kaliumcarbonat-Lösung betriebene, CO<sub>2</sub>-Absorption/Desorption geführt. Nach der CO<sub>2</sub>-Wäsche hat das Kreisgas im allgemeinen folgende Zusammensetzung:

30

80 bis 83 Vol.-% Ethylen,

1 bis 4 Vol.-% CO<sub>2</sub>,

2 bis 4 Vol.-% Ethan,

3 bis 5 Vol.-% Sauerstoff,

3 bis 4 Vol.-% Stickstoff,

35

0.5 bis 1 Vol.-% Argon,

0.2 bis 0.4 Vol.-% Methan.

Nach der CO<sub>2</sub>-Wäsche wird der Produktstrom aufgeteilt. Ein Großteil des ethylenhaltigen Kreisgastroms wird über einen

Kreisgasverdichter und Essigsäuresättiger in den Reaktor zurückgeführt. Der Rest des ethylenhaltigen Gasstromes wird ausgeschleust und in Verfahren zur Umsetzung von Ethylen wiederverwendet. Vorzugsweise werden 1 bis 25 Vol.-%, besonders bevorzugt 5 bis 20 Vol.-%, des ethylenhaltigen Gasstromes ausgeschleust. Das mit Spuren von Kohlenwasserstoffen beladene Kohlendioxid wird zur thermischen Entsorgung geleitet.

Die Wiederverwertung erfolgt vorzugsweise in Verfahren zur Umsetzung von Ethylen. Beispiele hierfür sind Oxidationsverfahren zur Herstellung von Acetaldehyd und zur Herstellung von Essigsäure, die Oxichlorierung von Ethylen zur Herstellung von Dichlorethan und die Direktchlorierung von Ethylen zu Dichlorethan. Weitere Beispiele sind die Herstellung von Ethylenoxid und Ethylenglykol, Alkylierung von Benzol zu Ethylbenzol und gegebenenfalls Dehydrierung zu Styrol, die Carbonylierung zu Acrylsäure, die Polymerisation zu Polyethylen, die Hydroformylierung zu Propionaldehyd, die Reppe-Carbonylierung zu Propionsäure, sowie die Alfolsynthese zur Herstellung von langkettigen, primären Alkoholen. Zur Wiederverwertung kann das Ethylen auch in Verfahren zur Raffinierung von Kohlenwasserstoffen zurückgewonnen werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist mit der Inertenausschleusung nicht mehr zwangsläufig die Verbrennung des wertvollen Rohstoffes Ethylen verbunden. Es wird eine nahezu 100 %-ige Ausnutzung des Ethylens möglich; üblicherweise gehen durch die Inertenausschleusung 2 % des eingesetzten Ethylens verloren. Die Erzeugung von umweltbelastendem Kohlendioxid aufgrund Ethylenverbrennung wird vermieden. Dies entspricht einem Wegfall von 50 kg CO<sub>2</sub> pro Tonne Vinylacetatmonomer.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Figur 1 zeigt eine vereinfachte Darstellung des Prozesses:

Beispiel 1:



Ein 25 m<sup>3</sup> Röhrenreaktor 1 , welcher mit einem Pd/Au-Trägerkatalysator ausgerüstet war, wurde bei einem Druck von 8.5 bar und einer Temperatur von 160°C über Leitung 2 mit einem Gasgemisch mit einer GHSV von 3500 h<sup>-1</sup> (Gas Hourly Space Velocity) beschickt. Das Gasgemisch (Kreisgas) hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

61.7 Vol.-% Ethylen,  
10.8 Vol.-% CO<sub>2</sub>,  
12.7 Vol.-% Essigsäure,  
3.4 Vol.-% Ethan,  
8.0 Vol.-% Sauerstoff,  
0.8 Vol.-% Stickstoff,  
0.8 Vol.-% Argon,  
1.0 Vol.-% Methan  
0.8 Vol.-% Wasser.

Das aus dem Reaktor 1 austretende Kreisgas wurde über Leitung 3 einem mit Essigsäure betriebenen Vinylacetat-Wäscher 4 zugeführt und anschließend über Leitung 6 einem mit Pottasche betriebenen Kohlendioxid-Wäscher 7 zugeführt. Über Leitung 5 wurde dem Vinylacetat-Wäscher 4 ein Vinylacetat/Essigsäure/Wasser-Gemisch entnommen und der weiteren Aufbereitung zugeführt. Nach der Kohlendioxid-Wäsche wurden 200 kg/h, das entspricht ca. 7 Vol.-%, des zur CO<sub>2</sub>-Entfernung gehenden Kreisgases, über Leitung 8 zur Ethylenrückgewinnung in die Essigsäureherstellung verbracht, und der Rest über Leitung 9 und den Kreisgasverdichter 10 in den Reaktor 1 zurückgeführt. Die CO<sub>2</sub>-Ausschleusung zur thermischen Entsorgung erfolgt über Weg 11.

Unter diesen Bedingungen zeigte der Katalysator eine Raum-Zeit-Ausbeute von 650 g/l·h bei einer Ethylenselektivität von 91.5 %.

#### Beispiel 2:

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass nach der CO<sub>2</sub>-Wäsche 300 kg/h, das heißt ca. 10 Vol.-%, des zur CO<sub>2</sub>-Entfernung gehenden Kreisgases, ausgeschleust worden sind. Dadurch erhöhte sich der Ethylen-Gehalt im Kreis-

gas auf 64 Vol.-%, die anderen Komponenten stellten sich entsprechend ein. Die Reaktionsbedingungen (GHSV, Kreisgasdruck etc.) blieben gleich.

5 Durch die Erhöhung der ausgeschleusten Menge stieg die Raum-Zeit-Ausbeute auf 660 g/l·h bei einer Verbesserung der Ethylenselektivität auf 92.5 %, was einer mindestens 0.5 %-igen Steigerung der Vinylacetat-Produktion entspricht.

#### Beispiel 3:

10 Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen mit dem Unterschied, dass nach der CO<sub>2</sub>-Wäsche 450 kg/h, das heißt ca. 15 Vol.-%, des zur CO<sub>2</sub>-Entfernung gehenden Kreisgases, zur Ethylenrückgewinnung in die Essigsäureherstellung verbraucht worden sind. Dadurch erhöhte sich der Ethylen-Gehalt im Kreisgas auf 66  
15 Vol.-%, die anderen Komponenten stellten sich entsprechend ein. Die Reaktionsbedingungen (GHSV, Kreisgasdruck etc.) blieben gleich.

Durch die Erhöhung der ausgeschleusten Menge stieg die Ethylenselektivität auf 93.0 %, was einer 1 %-igen Steigerung der  
20 Vinylacetat-Produktion entspricht.

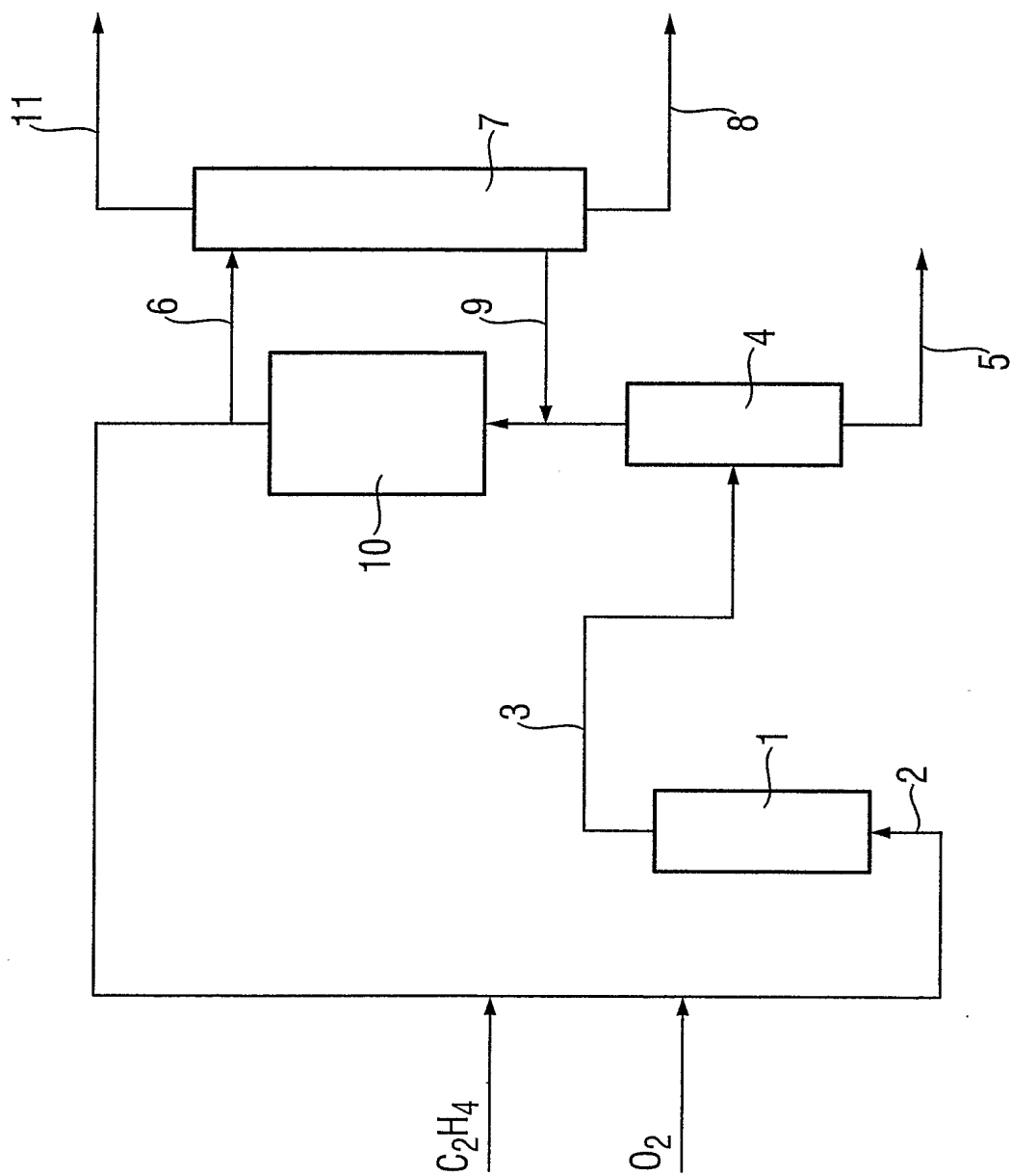
**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Ethylenrückgewinnung in einem Kreisgasprozess zur Herstellung von Vinylacetat mittels
  - a) heterogen katalysierter Umsetzung von Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff bei einem Druck von 1 bis 50 bar und einer Temperatur von 50°C bis 200°C,
  - b) Auftrennung des Produktgasstromes enthaltend im wesentlichen Ethylen, Vinylacetat, Essigsäure, Wasser, Kohlendioxid und weitere Inertgase, und
  - c) Rückführung von Ethylen in den Kreisgasprozess, dadurch gekennzeichnet, dass
  - d) der Produktgasstrom bei Systemdruck einem mit Essigsäure beschickten Kreisgaswäscher zugeführt wird, und Vinylacetat aus dem Kreisgas entfernt wird und,
  - e) das Vinylacetat-freie Kreisgas anschließend einer CO<sub>2</sub>-Absorption zur Entfernung von Kohlendioxid zugeführt wird, und anschließend
  - f) ein Teil des ethylenhaltigen Kreisgastroms in das Reaktionssystem zurückgeführt wird, und der Rest des ethylenhaltigen Gasstromes ausgeschleust wird, und in Verfahren zur Rückgewinnung oder Umsetzung von Ethylen wieder verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 25 Vol.-% des ethylenhaltigen Gasstromes ausgeschleust werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der ausgeschleuste Anteil des ethylenhaltigen Gasstromes in Oxidationsverfahren zur Herstellung von Ethylenoxid und Ethylenglykol, von Acetaldehyd und zur Herstellung von Essigsäure, in der Oxichlorierung von Ethylen zur Herstellung von Dichlorethan, oder in der Direktchlorierung von Ethylen zu Dichlorethan wiederverwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der ausgeschleuste Anteil des ethylenhaltigen Gas-

stromes in Verfahren zur Alkylierung von Benzol zu Ethylbenzol, zur Carbonylierung zu Acrylsäure, zur Polymerisation, in der Hydroformylierung zu Propionaldehyd, in der Reppe-Carbonylierung zu Propionsäure, oder bei der Alfol-  
5 synthese zur Herstellung von langkettigen, primären Alkoholen wiederverwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylen aus dem ausgeschleusten Anteil des ethylenhaltigen Gasstromes in Verfahren zur Raffinierung von Kohlenwasserstoffen zurückgewonnen wird.
- 10

1 / 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/003388

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C67/055 C07C69/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/060642 A1 (SHAH MINISH MAHENDRA ET AL) 27 March 2003 (2003-03-27) paragraphs '0001!', '0002!', '0010! - '0018!', '0037!', '0040!; figure 2 -----	1-5
Y	EP 0 985 657 A (BP CHEMICALS LIMITED) 15 March 2000 (2000-03-15) paragraphs '0002!', '0010!', '0031!, '0034!; figure 5 -----	1,2,5
Y	GB 1 264 377 A (JOSEPH LEE RUSSELL) 23 February 1972 (1972-02-23) page 1, line 84 - page 2, line 18 page 3, line 62 - line 71 page 5, line 16 - line 100; figure 1 ----- -/--	1,3,4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2005

Date of mailing of the international search report

11/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/003388

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/90042 A (AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO KG; ZEYSS, SABINE; DINGERDIS) 29 November 2001 (2001-11-29) page 9; figure 1 -----	1, 3, 4
A	US 3 714 237 A (CALCAGNO B, IT ET AL) 30 January 1973 (1973-01-30) cited in the application the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/003388

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003060642	A1	27-03-2003	NONE	
EP 0985657	A	15-03-2000	CA 2281377 A1 BR 9916140 A CN 1248571 A ,C EP 0985657 A1 JP 2000063326 A KR 2000017198 A NO 993842 A SG 85662 A1 TR 9901913 A2 US 6342628 B1 AT 251107 T DE 69911707 D1 DE 69911707 T2 ES 2209336 T3 ID 23271 A RU 2223942 C2 TW 221836 B UA 66781 C2	07-03-2001 24-07-2001 29-03-2000 15-03-2000 29-02-2000 25-03-2000 14-02-2000 15-01-2002 22-05-2000 29-01-2002 15-10-2003 06-11-2003 29-04-2004 16-06-2004 05-04-2000 20-02-2004 11-10-2004 15-06-2004
GB 1264377	A	23-02-1972	BE 735550 A DE 1934169 A1 FR 2012378 A5 NL 6909851 A	02-01-1970 12-02-1970 20-03-1970 07-01-1970
WO 0190042	A	29-11-2001	WO 0190042 A1 AT 289581 T AU 4924200 A BR 0015874 A CA 2410999 A1 CZ 20023756 A3 DE 60018313 D1 DK 1286945 T3 EP 1286945 A1 JP 2003534305 T NO 20025147 A NZ 522268 A PL 358195 A1 US 6790983 B1	29-11-2001 15-03-2005 03-12-2001 11-03-2003 29-11-2001 12-03-2003 31-03-2005 09-05-2005 05-03-2003 18-11-2003 25-10-2002 30-04-2004 09-08-2004 14-09-2004
US 3714237	A	30-01-1973	NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/003388

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C67/055 C07C69/15

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2003/060642 A1 (SHAH MINISH MAHENDRA ET AL) 27. März 2003 (2003-03-27) Absätze '0001!, '0002!, '0010! - '0018!, '0037!, '0040!; Abbildung 2	1-5
Y	EP 0 985 657 A (BP CHEMICALS LIMITED) 15. März 2000 (2000-03-15) Absätze '0002!, '0010!, '0031!, '0034!; Abbildung 5	1,2,5
Y	GB 1 264 377 A (JOSEPH LEE RUSSELL) 23. Februar 1972 (1972-02-23) Seite 1, Zeile 84 - Seite 2, Zeile 18 Seite 3, Zeile 62 - Zeile 71 Seite 5, Zeile 16 - Zeile 100; Abbildung 1 ----- -/--	1,3,4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juni 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kardinal, S

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01/90042 A (AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO KG; ZEYSS, SABINE; DINGERDIS) 29. November 2001 (2001-11-29) Seite 9; Abbildung 1 -----	1,3,4
A	US 3 714 237 A (CALCAGNO B, IT ET AL) 30. Januar 1973 (1973-01-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003388

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003060642	A1	27-03-2003	KEINE
EP 0985657	A	15-03-2000	CA 2281377 A1 07-03-2001 BR 9916140 A 24-07-2001 CN 1248571 A ,C 29-03-2000 EP 0985657 A1 15-03-2000 JP 2000063326 A 29-02-2000 KR 2000017198 A 25-03-2000 NO 993842 A 14-02-2000 SG 85662 A1 15-01-2002 TR 9901913 A2 22-05-2000 US 6342628 B1 29-01-2002 AT 251107 T 15-10-2003 DE 69911707 D1 06-11-2003 DE 69911707 T2 29-04-2004 ES 2209336 T3 16-06-2004 ID 23271 A 05-04-2000 RU 2223942 C2 20-02-2004 TW 221836 B 11-10-2004 UA 66781 C2 15-06-2004
GB 1264377	A	23-02-1972	BE 735550 A 02-01-1970 DE 1934169 A1 12-02-1970 FR 2012378 A5 20-03-1970 NL 6909851 A 07-01-1970
WO 0190042	A	29-11-2001	WO 0190042 A1 29-11-2001 AT 289581 T 15-03-2005 AU 4924200 A 03-12-2001 BR 0015874 A 11-03-2003 CA 2410999 A1 29-11-2001 CZ 20023756 A3 12-03-2003 DE 60018313 D1 31-03-2005 DK 1286945 T3 09-05-2005 EP 1286945 A1 05-03-2003 JP 2003534305 T 18-11-2003 NO 20025147 A 25-10-2002 NZ 522268 A 30-04-2004 PL 358195 A1 09-08-2004 US 6790983 B1 14-09-2004
US 3714237	A	30-01-1973	KEINE